

## 酸化窒素と酸素との反応速度(第一報)

後 藤 廉 平

従來の研究に依れば、酸化窒素と酸素との反応は次の如き三つの特殊なる性質を有する事が認められて居る。即ち。

1) 室温及び其以上の温度に於て反応速度は三次反応式に従て進行する。これは Lunge,<sup>1)</sup> Bodenstein,<sup>2)</sup> Patrick<sup>3)</sup> 並に Kornfeld<sup>4)</sup> 等の研究の一致する所である。

2) 反応速度恒数は負温度係数を有する。これも亦以上の研究者達の認めて居る所である。

3) 曾て Baker<sup>5)</sup> は五酸化磷に依て注意深く乾燥された試料を用ひると反応が起らぬと云ふ事を報告して居る。この現象は他の研究者に依ては再現されなかつたが、Patrick は試料の乾燥度が速度恒数に多少の影響を與へる事を認めた。

拙筆者はこの反応が、上に挙げた人々の觀察しなかつた低温度で如何なる反応速度を示すかを究め、同時に水分の影響を観察せんが爲に次の如き實驗を行つた。

## 實 驗

試料 酸化窒素は硝酸加里と硫酸第二鐵との混合溶液に硫酸を滴下し、之を加

1) Lunge-Berl ; Z. f. angew. Chem., 19, 860, (1906).

2) M. Bodenstein ; Z. f. angew. chem. 23, 1153, (1909).

" " 31, 145, (1918).

Z. f. elek. Chem., 24, 183, (1918).

Z. f. physik. Chem., 100, 87, (1922).

3) Patrick-Hasche., J. Am. Chem. Soc., 47, 1201 (1925).

" " 48, 2253 (1926).

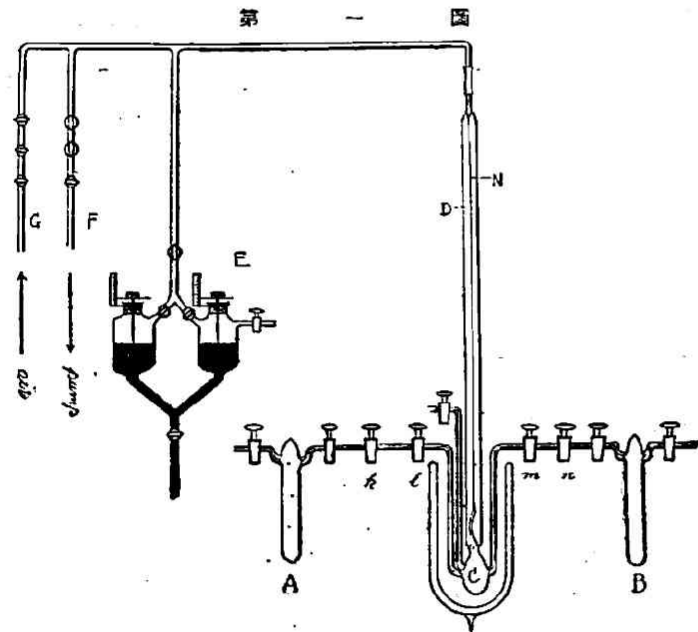
4) Kornfeld-Klingler; Z. f. physik. Chem. B, 4, 37 (1929).

5) H. R. Baker., J. chem. Soc., 65, 613, (1894).

## ( 2 ) 酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

熱する事に依て發生せしめた。この際發生する氣體中の不純物である二酸化窒素及び水分は固体炭酸を用いた寒剤に依て固化せしめて去り、次に液體空氣に依て目的の酸化窒素を凝結させ、凝結せぬ氣體は真空ポンプで之を引き去り、然る後  $-150^{\circ}\text{C}$  附近に於て蒸發する純粹な酸化窒素を豫め真空にされた貯藏容器に充たした。但しこの容器の内面には豫め直接昇華に依て結晶性五酸化燐を一面に附着させて置いた。次に酸素は水酸化バリウムの水溶液を電解して發生させ、混入の恐れある水素を除く爲に熱せられた白金石棉中を通し液體空氣に依て水分を去り、然る後之を上と同様に準備された容器に充たした。

・装置 實驗に用ひた装置の主要部を圖示すれば第1圖の如し。即ち及 A 及び B は夫々酸化窒素及び酸素の貯藏容器である。C は反應容器であつて且つ發條壓力計



である。何れもパイレックス硝子を用ひた。C の内部の壓力の變化を示す可き指針 N の動きを擴大視する爲に、この後方より電燈で照明し、レンズを用ひて約 5 米の距離に立つ衡立の上に

其の影を投射させた。次に C 部の壓力從て D 部の壓力は E なる水銀差壓力

## 酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

( 3 )

計に依て測定した。この N の影の感度は約  $\frac{1}{50}$  mm, E の感度は約  $\frac{1}{100}$  mm である。實驗に際しては C の部分は全部 Dewar の容器に入れ酒精及び固体炭酸に依て常に  $-78.5^{\circ}$  に保つた。

測定法 先づ第 1 圖に示された装置の A より  $M$  なる毛管部に分ち出された酸化窒素を C に入れ  $L$  を閉ぢてその壓力を測定し、次に B より  $mn$  間に出された酸素を、 $m$  を一瞬間開いて C に混ぜると同時に時間を読み始め、刻々に減少して行く壓力を測定した。即ち一回壓力を読む毎に F よりポンプに依て D の壓力を減少させて N を戻し、次に N の影が零點を通過する時刻とその時の壓力を測つた。而して酸素の最初の壓力は反應が



なる反應式に従ふものと考へて、變化を示さぬに至つた壓力即ち残留する酸素の壓力と、酸化窒素の最初の壓力の二分の一との和として計算した。但し反應は兩氣體混合後 3 時間を以て完結するものと見做した。又反應生成物質たる ( $2\text{NO}_2$ ) 或は ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) は  $-78.5^{\circ}\text{C}$  に於ては固体となり、且つその蒸氣壓は 0.039 mm の程度であるから之を無視した。而して實驗は常に酸素の過剰に於て行はれた。

計算式 今反應が (1) 式で示される様な機構で進行するものと考へ、反應生成物質の分壓を無視する時は、この反應速度は次の如く與へられる。

$$\begin{aligned} -\frac{dP}{dt} &= k \left( a - \frac{2}{3} \Delta P \right)^2 \left( b - \frac{1}{3} \Delta P \right) \\ &= a^3 k \left( 1 - \frac{\frac{2}{3} \Delta P}{a} \right)^2 \left( \frac{b}{a} - \frac{\frac{1}{3} \Delta P}{a} \right) \end{aligned}$$

茲に  $k$  は三次反應速度恒數、 $a$  及び  $b$  は夫々酸化窒素及び酸素の最初の壓力を示し、 $\Delta P$  は  $t$  分後に於ける全壓力の減少を示すものである。

會て <sup>6)</sup> Todd の推奨した方法を採用し、 $\frac{\frac{2}{3} \Delta P}{a}$  即ち反應した酸化窒素の量の最初の量に對する比、從て反應の進行した割合を  $X$  で表し、酸素と酸化窒素の最初の

6) G. W. Todd; Phil Magazine 45, 281, (1918).

## ( 4 ) 酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

壓力の比即ち  $\frac{b}{a}$  を  $p$  で表せば上の關係より

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= \frac{2}{3}a^2k(1-X)^2\left(p - \frac{1}{2}X\right) \\ &= \frac{1}{3}a^2k(1-X)^2(2p-X)\end{aligned}$$

従て  $\frac{1}{3}a^2kt = Kt$

$$= \int_0^X \frac{1}{(1-X)^2(2p-X)} dX + C$$

$$\therefore Kt = \frac{1}{(2p-1)^2} \left\{ \frac{(2p-1)X}{1-X} + \ln \frac{2p(1-X)}{2p-X} \right\}.$$

即ち一定の  $P$  の値に對し  $Kt$  の値は  $X$  に依て定まり且つ  $X$  は  $0-1$  の間の値なる故に適當に數値を與へる事に依て  $X-Kt$  曲線が充分精密に畫かれる。次に實驗に依て  $t, X$  の關係を知れば従て  $t, X, Kt$  が確定し

$$k = \frac{Kt}{\frac{1}{3}a^2t}$$

に依て  $k$  を求める事が出来る。又  $t-X$  曲線と  $X-Kt$  曲線を併用する事に依て内挿法的に  $k$  の値を求める事も出来る。又

$$t = \frac{Kt}{\frac{1}{3}a^2k} \dots\dots\dots(2)$$

なる關係より  $k$  の實驗的平均値に對する理論的  $t-X$  曲線が得られ、従て實驗値の理論値に對する違背度を知る事が出来る。

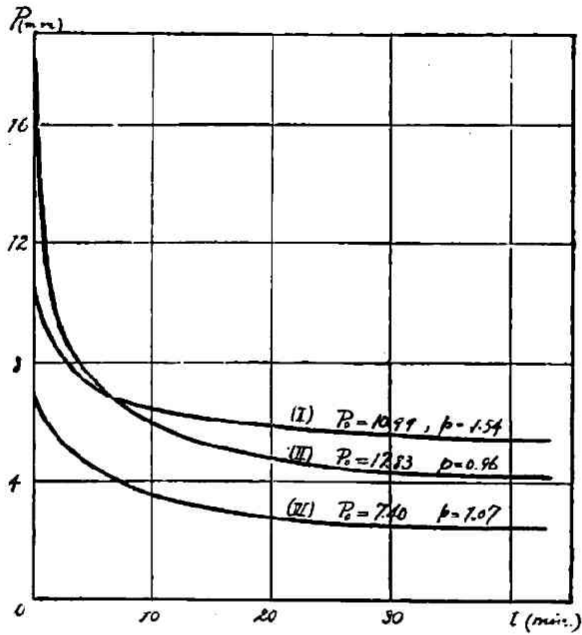
## 實 驗 結 果

全壓の變化の割合を代表的な實驗例三つをとつて圖示あれば第2圖のようになる。曲線(I)の様な場合には初めの速度が餘り速い爲に測定に困難であり、又曲線(III)の如き場合には全變化量が小さくなるから大體曲線(II)に近き變化を示すものに就て實驗を行つた。その結果を表にて示せば次の通りである。

## 酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

( 5 )

## 第 二 圖



第 1 表

Exp. A<sub>1</sub> NO=4.32mm, O<sub>2</sub>=6.67mm,  $p = \frac{O_2}{NO} = 1.54$ 

| $t_{min}$ | $P_{mm}$ | $X$   | $Kt$   | $k$    |
|-----------|----------|-------|--------|--------|
| 0         | 10.99    |       |        |        |
| 1.25      | 8.70     | 0.353 | 0.1895 | 0.0244 |
| 4.25      | 7.23     | 0.580 | 0.5112 | 0.0193 |
| 6.25      | 6.70     | 0.562 | 0.7460 | 0.0192 |
| 9.00      | 6.35     | 0.715 | 0.9733 | 0.0174 |
| 11.5      | 6.09     | 0.756 | 1.4578 | 0.0204 |
| 15.5      | 5.86     | 0.791 | 1.7887 | 0.0186 |
| 22.0      | 5.70     | 0.816 | 2.0983 | 0.0153 |
| 28.5      | 5.40     | 0.862 | 2.9618 | 0.0167 |
| $\infty$  | 4.57     |       |        |        |

—(原 報)—

( 6 )

酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

第 2 表

Exp. A<sub>2</sub> NO=5.01mm, O<sub>2</sub>=7.11mm, p=1.42

| $t_{mtu}$ | $P_{mm}$ | X     | Kt     | k      |
|-----------|----------|-------|--------|--------|
| 0         | 12.11    |       |        |        |
| 0.87      | 9.26     | 0.379 | 0.2333 | 0.0320 |
| 2.5       | 7.89     | 0.562 | 0.5258 | 0.0251 |
| 4.25      | 6.88     | 0.696 | 0.9756 | 0.0274 |
| 5.75      | 6.58     | 0.736 | 1.2101 | 0.0252 |
| 7.5       | 6.13     | 0.783 | 1.6685 | 0.0266 |
| 9.0       | 5.98     | 0.816 | 2.0100 | 0.0267 |
| 11.0      | 5.69     | 0.854 | 2.7161 | 0.0295 |
| 15.0      | 5.40     | 0.893 | 3.9867 | 0.0318 |
| 19.0      | 5.18     | 0.922 | 5.7859 | 0.0364 |
| 30.       | 4.60     |       |        |        |
| $\infty$  |          |       |        |        |

第 3 表

Exp. A<sub>3</sub> NO=3.82mm O<sub>2</sub>=7.70mm, p=2.03

| $t_{min}$ | $P_{mm}$ | X     | Kt     | k      |
|-----------|----------|-------|--------|--------|
| 0         | 11.52    |       |        |        |
| 0.67      | 10.50    | 0.178 | 0.0546 | 0.0168 |
| 1.00      | 10.09    | 0.243 | 0.0841 | 0.0173 |
| 1.75      | 9.39     | 0.372 | 0.1512 | 0.0181 |
| 2.07      | 9.12     | 0.419 | 0.1877 | 0.0186 |
| 3.35      | 8.69     | 0.494 | 0.2607 | 0.0160 |
| 4.67      | 8.19     | 0.581 | 0.3769 | 0.0166 |
| 5.58      | 7.89     | 0.683 | 0.4748 | 0.0175 |
| 6.83      | 7.57     | 0.699 | 0.6194 | 0.0186 |
| 8.03      | 7.27     | 0.742 | 0.8170 | 0.0208 |
| 10.75     | 6.89     | 0.808 | 1.2232 | 0.0234 |
| $\infty$  | 5.79     |       |        |        |

—(原 報)—

## 配化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

( 7 )

上の三つの豫備實驗に依て反應は大體三次反應式に従ふ事を認めた。更に次の一群の實驗に依てその値は各實驗毎に多少相違するが、夫々一回の實驗をとれば可成りよく一致した値を示す事を認めた。下に示す表に於て ' を附けた數字は圖計算に依る値で、左端の  $t_{calc}$  の行にある數字は先の (2) 式に依る  $k$  の平均値に對する理論的計算値を示すものである。

第 4 表

Exp,  $B_1$  NO=5.00,  $O_2$ =7.52,  $p$ =1.50

| $t_{calc}$ | $t_{obs}$ | $P_{mm}$ | $N$   | $Kt$   | $k$     | 平均    |
|------------|-----------|----------|-------|--------|---------|-------|
|            | 0         | 12.52    |       |        |         |       |
| 0.54       | 0.41      | 10.74    | 0.237 | 0.1072 | 0.0313  |       |
| 0.84       | 0.75      | 10.11    | 0.321 | 0.1680 | 0.029   |       |
| 1.82       | 1.5       | 8.81     | 0.495 | 0.3642 | 0.0291  |       |
| 2.31       | 2.25'     |          | 0.55  | 0.4620 | 0.0241' | 0.240 |
| 2.53       | 2.5       | 8.24     | 0.571 | 0.5066 | 0.0243  |       |
| 2.88       | 2.8'      |          | 0.6   | 0.5767 | 0.0247' |       |
| 3.20       | 3.67      | 7.80     | 0.629 | 0.6587 | 0.0218  |       |
| 3.64       | 3.55'     |          | 0.65  | 0.7271 | 0.0246' |       |
| 4.41       | 4.5       | 7.35     | 0.689 | 0.8809 | 0.0235  |       |
| 4.66       | 4.55'     |          | 0.7   | 0.9319 | 0.0246' |       |
| 6.17       | 6.08      | 6.89     | 0.751 | 1.233  | 0.0243  |       |
| 7.71       | 7.75      | 6.58     | 0.792 | 1.541  | 0.0239  |       |
| 12.21      | 11.00'    |          | 0.85  | 2.4415 | 0.0267' |       |
| 15.45      | 12.10     | 5.96     | 0.875 | 3.0885 | 0.0306  |       |
|            | 17.00     | 5.75     | 0.903 |        |         |       |
|            | 20.00     | 5.55     | 0.929 |        |         |       |
|            | $\infty$  | 5.02     |       |        |         |       |

( 8 )

酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

第 5 表

Exp. B<sub>2</sub> NO=4.56, O<sub>2</sub>=11.50, p=2.52

| $t_{calc}$ | $t_{obs}$ | $P_{mm}$ | $X$   | $Kt$   | $k$     | 平均     |
|------------|-----------|----------|-------|--------|---------|--------|
|            | 0         | 16.06    |       |        |         |        |
| 0.29       | 0.25      | 14.60    | 0.213 | 0.0549 | 0.0317  |        |
| 0.47       | 0.5'      |          | 0.3   | 0.0880 | 0.0254' |        |
| 0.62       | 0.6       | 13.60    | 0.360 | 0.1164 | 0.0289  |        |
| 0.74       | 0.75'     |          | 0.4   | 0.1388 | 0.0267' |        |
| 1.13       | 1.15'     |          | 0.5   | 0.2114 | 0.0265' |        |
| 1.35       | 1.25      | 12.34    | 0.544 | 0.2542 | 0.0293  | 0.0271 |
| 1.51       | 1.4'      |          | 0.57  | 0.2836 | 0.0292' |        |
| 1.75       | 2.2       | 11.93    | 0.604 | 0.3279 | 0.0263  |        |
| 2.15       | 2.3'      |          | 0.65  | 0.4039 | 0.0253' |        |
| 2.60       | 3.1       | 11.34    | 0.690 | 0.4882 | 0.0282  |        |
| 3.55       | 3.5'      |          | 0.75  | 0.6676 | 0.0275' |        |
| 4.62       | 4.0       | 10.63    | 0.794 | 0.8677 | 0.0313  |        |
| 5.91       | 4.9'      |          | 0.83  | 1.1107 | 0.0327' |        |
| 7.79       | 5.5       | 10.15    | 0.864 | 1.4620 | 0.0334  |        |
| 13.81      | 7.01      | 9.79     | 0.917 | 2.5941 | 0.0545  |        |
|            | 11.75     | 9.59     |       |        |         |        |
|            | 13.75     | 9.22     |       |        |         |        |
|            | $\infty$  | 9.22     |       |        |         |        |

第 6 表

Exp. B<sub>3</sub> NO=4.56, O<sub>2</sub>=6.20, p=1.53

| $t_{calc}$ | $t_{obs}$ | $P_{mm}$ | $X$   | $Kt$   | $k$    | 平均 |
|------------|-----------|----------|-------|--------|--------|----|
|            | 0         | 10.24    |       |        |        |    |
| 0.30       | 0.5       | 9.64     | 0.099 | 0.0364 | 0.0133 |    |
| 0.59       | 0.75      | 9.18     | 0.175 | 0.0 13 | 0.0175 |    |

—(原 報)—

酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

( 9 )

|       |          |      |       |        |         |
|-------|----------|------|-------|--------|---------|
| 1.22  | 1.5'     |      | 0.3   | 0.1483 | 0.0185' |
| 1.57  | 1.5      | 8.09 | 0.355 | 0.1929 | 0.0236  |
| 2.13  | 2.0      |      | 0.4   | 0.2596 | 0.0239' |
| 2.48  | 2.5      | 7.47 | 0.457 | 0.3025 | 0.0222  |
| 2.99  | 3.2'     |      | 0.5   | 0.3640 | 0.0209' |
| 3.26  | 3.67     | 7.09 | 0.520 | 0.3978 | 0.0199  |
| 3.77  | 3.75'    |      | 0.55  | 0.46'  | 0.0225' |
| 4.46  | 4.58'    | 6.65 | 0.592 | 0.5437 | 0.0214  |
| 4.74  | 4.6'     |      | 0.646 | 0.578' | 0.0231  |
| 5.97  | 5.5      | 6.27 | 0.655 | 0.7274 | 0.0243  |
| 7.87  | 6.83     | 5.94 | 0.710 | 0.9588 | 0.0258  |
| 10.05 | 8.00     | 5.67 | 0.754 | 1.2240 | 0.0281  |
| 12.71 | 9.58     | 5.44 | 0.792 | 1.5491 | 0.0297  |
|       | 11.67    | 5.22 | 0.828 |        |         |
|       | 14.01    | 5.01 | 0.863 |        |         |
|       | $\infty$ | 4.18 |       |        |         |

0.0224

## 第 7 表

Exp. B<sub>1</sub> No=4.44 . O<sub>2</sub>=6.75 , p=1.52

| $t_{calc}$ | $t_{obs}$ | Pmm   | X     | Kt     | k       | 平均 |
|------------|-----------|-------|-------|--------|---------|----|
|            | 0         | 11.19 |       |        |         |    |
| 0.77       | 0.67      | 9.53  | 0.249 | 0.1143 | 0.0259  |    |
| 1.08       | 0.9'      |       | 0.3   | 0.1494 | 0.0253' |    |
| 1.15       | 1.00      | 9.07  | 0.326 | 0.1697 | 0.0258  |    |
| 1.61       | 1.5'      |       | 0.4   | 0.2381 | 0.0242' |    |
| 2.20       | 2.42      | 8.05  | 0.471 | 0.3249 | 0.0204  |    |
| 2.48       | 2.5'      |       | 0.5   | 0.3669 | 0.0223' |    |
| 3.30       | 3.75      | 7.42  | 0.566 | 0.4883 | 0.0229  |    |
| 3.84       | 3.8'      |       | 0.6   | 0.5682 | 0.0228' |    |
| 4.35       | 5.02      | 6.86  | 0.650 | 0.7162 | 0.0217  |    |
| 6.21       | 6.0'      |       | 0.7   | 0.9177 | 0.0233' |    |

0.0225

—(原 報)—

(10)

## 酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

|       |          |      |       |       |         |
|-------|----------|------|-------|-------|---------|
| 7.64  | 7.25     | 6.27 | 0.739 | 1.129 | 0.0237  |
| 8.48  | 8.5      | 6.10 | 0.764 | 1.254 | 0.0225  |
| 11.15 | 10.0'    |      | 0.8   | 1.648 | 0.0250' |
| 12.83 | 11.00    | 5.73 | 0.820 | 1.897 | 0.0262  |
| 21.02 | 15.00    | 5.33 | 0.878 | 3.107 | 0.0315  |
| 45.4  | 25.00    | 4.95 | 0.937 | 6.717 | 0.0408  |
|       | $\infty$ | 4.53 |       |       |         |

## 第 8 表

Exp. B<sub>2</sub> NO=4.22, O<sub>2</sub>=5.08, p=1.20, (4. VI. 1930)

| $t_{\text{exp}}$ | $t_{\text{obs}}$ | $P_{\text{mm}}$ | $X$   | $Kt$   | $k$     | 平均 |
|------------------|------------------|-----------------|-------|--------|---------|----|
|                  | 0                | 9.30            |       |        |         |    |
| 0.37             | 0.4'             |                 | 0.1   | 0.0476 | 0.0202' |    |
| 1.05             | 1.03             | 7.82            | 0.234 | 0.1351 | 0.0211  |    |
| 1.50             | 1.6'             |                 | 0.3   | 0.1922 | 0.0211' |    |
| 1.88             | 1.75             | 7.11            | 0.346 | 0.2410 | 0.0232  |    |
| 2.32             | 2.6'             |                 | 0.4   | 0.2971 | 0.0194' |    |
| 2.79             | 3.00             | 6.55            | 0.431 | 0.3571 | 0.0201  |    |
| 3.00             | 3.3'             |                 | 0.45  | 0.3851 | 0.0198' |    |
| 3.43             | 4.17             | 6.24            | 0.483 | 0.4464 | 0.0180  |    |
| 3.74             | 4.1'             |                 | 0.5   | 0.4797 | 0.0193' |    |
| 5.30             | 5.5              | 5.64            | 0.578 | 0.6801 | 0.0208  |    |
| 5.90             | 6.0'             |                 | 0.6   | 0.7567 | 0.0214' |    |
| 7.59             | 7.0              | 5.16            | 0.654 | 0.9730 | 0.0234  |    |
| 10.52            | 8.33             | 4.76            | 0.717 | 1.3481 | 0.025   |    |
| 12.60            | 10.75'           |                 | 0.75  | 1.6150 | 0.0255' |    |
| 15.28            | 12.00            | 4.36            | 0.780 | 1.9591 | 0.0275  |    |
| 21.68            | 16.00            | 4.05            | 0.829 | 2.7803 | 0.0293  |    |
| 30.81            | 21.5             | 3.79            | 0.870 | 3.9501 | 0.0309  |    |
|                  | 35.0             | 3.47            | 0.921 |        |         |    |
|                  | 57.              | 3.24            | 0.957 |        |         |    |
|                  | 80.              | 3.04            | 0.989 |        |         |    |
|                  | $\infty$         | 2.97            |       |        |         |    |

0.0216

## 第 9 表

Exp. B<sub>0</sub>. NO=5.56, O<sub>2</sub>=5.24, p=0.942

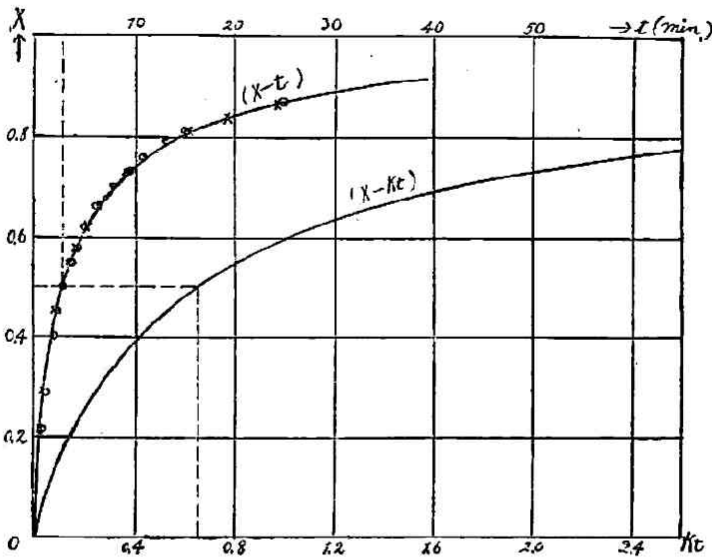
| $t_{calc}$ | $t_{obs}$ | P     | X     | Kt     | k       | 平均     |
|------------|-----------|-------|-------|--------|---------|--------|
| 0          | 0         | 10.80 |       |        |         |        |
| 0.70       | 0.4       | 8.98  | 0.218 | 0.1575 | 0.0377  |        |
| 1.07       | 0.7       | 8.37  | 0.291 | 0.2391 | 0.0331  |        |
| 2.08       | 1.5       |       | 0.4   | 0.4055 | 0.0269' |        |
| 2.29       | 1.75      | 7.04  | 0.451 | 0.5111 | 0.0283  | 0.0217 |
| 2.86       | 2.0'      |       | 0.5   | 0.6384 | 0.0235' |        |
| 3.52       | 3.3       | 6.25  | 0.546 | 0.7858 | 0.0224  |        |
| 4.13       | 4.0       | 5.96  | 0.580 | 0.9235 | 0.0224  |        |
| 5.09       | 5.1       | 5.60  | 0.624 | 1.1363 | 0.0214  |        |
| 6.09       | 6.5       | 5.30  | 0.659 | 1.362  | 0.0203  |        |
| 7.88       | 8.00      | 4.94  | 0.703 | 1.716  | 0.0208  |        |
| 8.81       | 9.25      | 4.74  | 0.727 | 1.969  | 0.0207  |        |
| 10.72      | 11.00     | 4.47  | 0.759 | 2.362  | 0.0211  |        |
| 12.59      | 13.00     | 4.24  | 0.787 | 28.82  | 0.0215  |        |
| 14.94      | 15.25     | 4.07  | 0.807 | 3.338  | 0.0213  |        |
| 19.73      | 18.75     | 3.73  | 0.842 | 4.411  | 0.0228  |        |
| 24.61      | 24.00     | 3.58  | 0.866 | 5.506  | 0.0223  |        |
|            | $\infty$  | 2.52  |       |        |         |        |

上の諸表に見る如く、 $k$ の値が反応の初期と終期に於て第して異なる値を示すのは共に測定時間の誤差に基くものと考へ $k$ の平均値をとる時には之等を除外して計算した。これは、反応の初期約1分間はその反応速度が極めて速く、又反応の終期即ちXが0.8を越えた後は反応速度は極めて緩慢な爲に、共に時間の測定に精確を缺くものと考へられるからである。此測定時間の計算値( $t_{calc.}$ )に對する違背度を實驗例に依て圖示すれば、第3圖及第4圖の如くなる。即ち○印に依て點綴される曲線が $t_{calc.}$ -X曲線を示して居るのであつて、他の場合にもこ

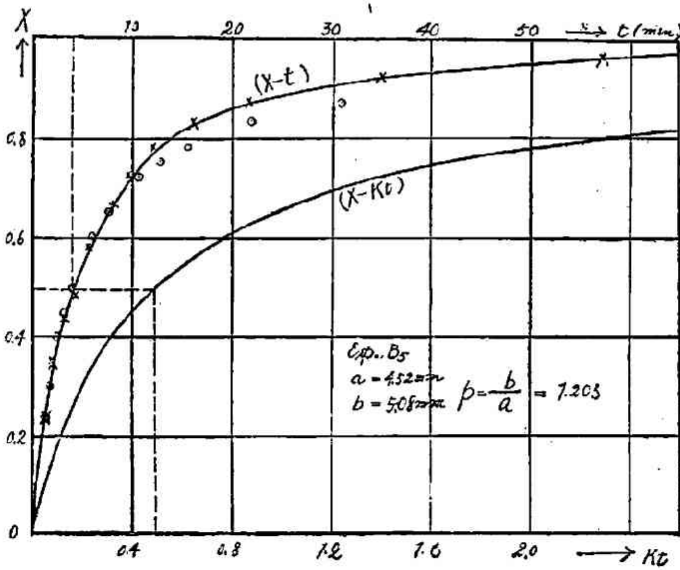
( 12 )

酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

第  
三  
圖



第  
四  
圖



—(原 報)—

れ等の圖の如く、反應が約 80% 進行する迄は實驗値は可成りよく理論値と一致を示した。但し×印は實測點である。

上に掲げた實驗中 Exp. B<sub>3</sub> 及び Exp. B<sub>6</sub> に於ては、反應容器の壁面に吸着されると考へられる水分を除く目的を以て豫め容器を 300°C に熱し之を約 20 時間に亘つて真空ポンプを働かした後に實驗を行つたものであるが  $k$  の値に對して其の影響を認める事は出来なかつた。又試料は 1929 年 12 月上旬に製せられ、貯藏容器に五酸化磷と共に貯へられたものを逐次使用して Exp. B<sub>6</sub> を行ふに至る迄約半年に及んだのであるが、其間  $k$  の値に對して變化を認めなかつた。

次に上の試料をすてて、前と同様にして製せられた試料を五酸化磷を含みぬ容器に貯へ、又同様の實驗を反復した。その結果は次の表に示す通りである。

第 10 表

Exp. C<sub>1</sub>, NO=4.48, O<sub>2</sub>=5.84,  $p=1.303$  (1. X. 1930)

| $t$      | P     | X     | Kt     | $k$    | 平均     |
|----------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 0        | 10.82 |       |        |        |        |
| 0.75     | 8.13  | 0.326 | 0.2001 | 0.0398 |        |
| 1.5      | 7.33  | 0.445 | 0.3436 | 0.0342 |        |
| 2.52     | 6.78  | 0.527 | 0.4910 | 0.0291 |        |
| 3.8      | 6.22  | 0.610 | 0.7119 | 0.0280 |        |
| 4.83     | 5.80  | 0.673 | 0.9640 | 0.0293 |        |
| 5.52     | 5.58  | 0.705 | 1.1410 | 0.0309 | 0.0300 |
| 6.73     | 5.38  | 0.735 | 1.3385 | 0.0297 |        |
| 7.91     | 5.18  | 0.765 | 1.6003 | 0.0303 |        |
| 9.00     | 4.98  | 0.795 | 1.9416 | 0.0322 |        |
| 11.00    | 4.73  | 0.832 | 2.5416 | 0.0342 |        |
| 13.83    | 4.46  | 0.872 | 3.6026 | 0.0389 |        |
| 24.6     | 4.20  | 0.911 | 5.6009 | 0.0340 |        |
| 39.5     | 3.85  | 0.964 | 15.564 | 0.0588 |        |
| 60.0     | 3.71  | 0.984 |        |        |        |
| 90.0     | 3.50  |       |        |        |        |
| $\infty$ | 3.60  |       |        |        |        |

( 14 )

酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

第 11 表

Exp.  $\text{C}_2\text{NO}=6.37\text{mm}$ ,  $\text{O}_2=5.78\text{mm}$ ,  $p=0.907$ 

| $t$      | P     | X     | $Kt$   | $k$    | 平均     |
|----------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 0        | 12.15 |       |        |        |        |
| 0.37     | 9.94  | 0.221 | 0.1675 | 0.0334 |        |
| 7.5      | 9.05  | 0.324 | 0.2947 | 0.0290 |        |
| 1.80     | 7.27  | 0.511 | 0.7042 | 0.0289 |        |
| 3.33     | 6.94  | 0.545 | 0.8212 | 0.0183 | 0.0185 |
| 4.42     | 6.49  | 0.592 | 1.0260 | 0.0172 |        |
| 5.62     | 5.89  | 0.655 | 1.3454 | 0.0177 |        |
| 6.5      | 5.67  | 0.676 | 1.5829 | 0.0180 |        |
| 7.47     | 6.35  | 0.722 | 2.0244 | 0.0200 |        |
| 8.65     | 5.14  | 0.734 | 2.1739 | 0.0186 |        |
| 9.92     | 4.91  | 0.758 | 2.5231 | 0.0183 |        |
| 11.25    | 4.76  | 0.773 | 2.9392 | 0.0196 |        |
| 12.6     | 4.56  | 0.794 | 3.2194 | 0.0189 |        |
| 14.92    | 4.36  | 0.815 | 3.7656 | 0.0187 |        |
| 21.75    | 4.04  | 0.849 | 5.0837 | 0.0173 |        |
| 26.67    | 3.90  | 0.863 | 5.7407 | 0.0159 |        |
| 33.75    | 3.67  | 0.887 | 7.3655 | 0.0161 |        |
| $\infty$ | 2.60  |       |        |        |        |

第 12 表

Exp.  $\text{C}_3\text{NO}=7.44\text{mm}$ ;  $\text{O}_2=6.15\text{mm}$ ,  $p=0.827$ 

| $t$  | P     | X     | $Kt$   | $k$    | 平均 |
|------|-------|-------|--------|--------|----|
| 0    | 13.59 |       |        |        |    |
| 0.2  | 11.28 | 0.207 | 0.1770 | 0.0480 |    |
| 0.43 | 9.85  | 0.335 | 0.3456 | 0.0436 |    |
| 1.25 | 8.15  | 0.457 | 0.7063 | 0.0306 |    |
| 2.13 | 7.01  | 0.590 | 1.1471 | 0.0272 |    |

—(原 報)—

## 酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

( 15 )

|          |      |       |        |        |        |
|----------|------|-------|--------|--------|--------|
| 3.5      | 6.65 | 0.622 | 1.3442 | 0.0203 | 0.0194 |
| 4.43     | 6.38 | 0.646 | 1.5202 | 0.0186 |        |
| 5.5      | 5.99 | 0.681 | 1.8335 | 0.0181 |        |
| 6.55     | 5.59 | 0.717 | 2.2518 | 0.0186 |        |
| 7.75     | 5.25 | 0.747 | 2.6429 | 0.0185 |        |
| 8.83     | 4.99 | 0.771 | 3.1693 | 0.0195 |        |
| 9.67     | 4.80 | 0.788 | 3.5698 | 0.0200 |        |
| 10.8     | 4.58 | 0.807 | 4.1122 | 0.0206 |        |
| 12.75    | 4.45 | 0.819 | 4.5507 | 0.0192 |        |
| 15.37    | 4.17 | 0.844 | 5.5978 | 0.0197 |        |
| 20.15    | 3.89 | 0.869 | 7.1335 | 0.0192 |        |
| 28.7     | 3.65 | 0.891 | 8.9180 | 0.0204 |        |
| 31.67    | 3.48 | 0.906 | 11.065 | 0.0189 |        |
| 45.25    | 3.36 | 0.917 | 12.965 | 0.0155 |        |
| $\infty$ |      |       |        |        |        |

第 13 表

Exp.  $C_4$ ,  $NO=4.45mm$ ,  $O_2=6.83mm$ ,  $p=1.535$ 

| $t$   | P     | X     | Kt     | k      | 平均       |
|-------|-------|-------|--------|--------|----------|
| 0     | 11.28 |       |        |        |          |
| 0.5   | 9.66  | 0.243 | 0.1092 | 0.0331 |          |
| 1.67  | 8.27  | 0.451 | 0.2939 | 0.0267 |          |
| 2.70  | 7.57  | 0.556 | 0.4631 | 0.0259 |          |
| 4.09  | 6.99  | 0.643 | 0.6350 | 0.0254 |          |
| 5.6   | 6.51  | 0.715 | 0.9301 | 0.0265 |          |
| 6.71  | 6.22  | 0.758 | 1.2482 | 0.0282 |          |
| 8.75  | 6.08  | 0.779 | 1.4186 | 0.0246 | 0.00261. |
| 9.61  | 5.89  | 0.807 | 1.7071 | 0.0269 |          |
| 11.91 | 5.71  | 0.834 | 2.0906 | 0.0266 |          |
| 14.83 | 5.61  | 0.849 | 2.3503 | 0.0240 |          |

( 16 )

## 酸化窒素と酸素との反応速度 (第一報)

|          |      |       |        |        |
|----------|------|-------|--------|--------|
| 17.25    | 5.45 | 0.873 | 2.9172 | 0.0256 |
| 20.67    | 5.20 | 0.896 | 3.7141 | 0.0272 |
| 25.71    | 5.29 | 0.897 | 3.7571 | 0.0222 |
| 31.01    | 5.17 | 0.915 | 4.7069 | 0.0230 |
| 41.00    | 5.07 | 0.930 | 5.8815 | 0.0217 |
| $\infty$ | 4.60 |       |        |        |

第 14 表

Exp.  $C_0$  NO=2.26mm,  $O_2$ =12.20mm,  $p$ =5.393

| $t$      | P     | X     | Kt     | $k$    | 平均     |
|----------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 0        | 14.46 |       |        |        |        |
| 0.51     | 13.94 | 0.153 | 0.0169 | 0.0195 | 0.0188 |
| 1.49     | 13.71 | 0.221 | 0.0267 | 0.0105 |        |
| 2.93     | 12.63 | 0.540 | 0.1122 | 0.0225 |        |
| 3.83     | 12.55 | 0.563 | 0.1235 | 0.0189 |        |
| 4.75     | 12.21 | 0.664 | 0.1910 | 0.0236 |        |
| 6.63     | 12.16 | 0.678 | 0.2038 | 0.0180 |        |
| 7.77     | 12.02 | 0.720 | 0.2499 | 0.0189 |        |
| 11.50    | 11.79 | 0.738 | 0.3640 | 0.0186 |        |
| 16.20    | 11.56 | 0.855 | 0.5827 | 0.0211 |        |
| 24.91    | 11.49 | 0.876 | 0.7001 | 0.0165 |        |
| 37.00    | 11.37 | 0.912 | 1.0336 | 0.0164 |        |
| $\infty$ | 11.07 |       |        |        |        |

## 總 括

以上の實驗結果を表にて示せば次の如し。

第 15 表

| Exp.                 | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> | B <sub>4</sub> | B <sub>5</sub> | B <sub>6</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> | C <sub>5</sub> |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| NO <sub>obs</sub>    | 5.00           | 4.56           | 4.56           | 4.44           | 4.22           | 5.56           | 4.18           | 6.37           | 7.14           | 4.45           | 2.26           |
| O <sub>3, obs</sub>  | 7.52           | 11.50          | 6.0            | 6.75           | 5.03           | 5.24           | 5.84           | 5.78           | 6.15           | 6.83           | 12.20          |
| $P = \frac{O_2}{NO}$ | 1.50           | 2.52           | 1.53           | 1.52           | 1.20           | 0.742          | 1.303          | 0.907          | 0.827          | 1.54           | 5.378          |
| $k_p \cdot 10^2$     | 2.40           | 2.71           | 2.24           | 2.25           | 2.16           | 2.17           | 3.00           | 1.85           | 1.94           | 2.61           | 1.88           |

今  $k_p$  の平均値として  $2.3 \times 10^{-2}$  をとり、壓力の代りに 1 立中のモル數をとつて速度恒數を  $k_c$  に換算すれば

$$k_c = 2.3 \times 10^{-2} \left( \frac{1}{760} \cdot \frac{1}{22.4} \cdot \frac{273}{195} \right)^{-2} \times 4 = 13.6 \times 10^6$$

但し、上の式中 4 なる因數は NO の最初の壓力としてその二分の一をとつて居る Bodenstein の結果と比較する爲に入れた値である。Bodenstein は 0° に於て、 $k_c = 2.29 \times 10^6$  なる値を得て居るがそれに比して上に得た結果は遙に大なる値を示して居る。

以上の結果より見ればこの反應は 0°C 以下に於ても尙 0°C 以上に於て見られた様に三次反應式に従て進行し且つその速度恒數は溫度の低下と共に一層急激に増加する事を認めた。而して水分の反應速度に對する影響は之を認める事が出来なかつた。尙一層低溫度に於ける反應速度に就ては目下實驗中である。

この實驗を行ふに當り御懇篤なる御指導を賜つた堀場教授に厚き感謝の意を表す。

昭和六年二月